

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-232697

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 F 7/022

H 0 1 L 21/027

7352-4M

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-37750

(22)出願日 平成4年(1992)2月25日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 上谷 保則

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98

号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 森馬 洋

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98

号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

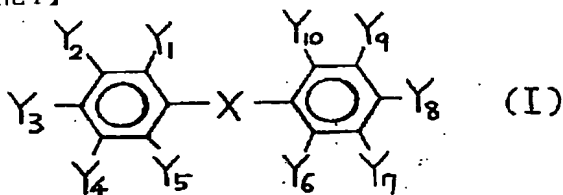
(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【目的】 感度、解像度、耐熱性及び密着性等の諸性能のバランスに優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

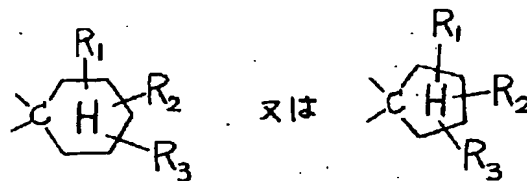
【構成】 アルカリ可溶性ノボラック樹脂、キノンジアジド化合物及び一般式(I)

【化1】



〔式中、Y₁ ~ Y₁₀ はこれらの中、少なくとも1つは水酸基を表わすという条件付きで、各々水素原子、水酸基又はアルキル基を表わし、Xは

【化2】



(R₁ ~ R₃ は各々独立して水素原子又はアルキル基を表わす)を表わす。〕で示される化合物を含むこと、並びに、該アルカリ可溶性ノボラック樹脂中のポリスチレン換算分子量1000以下の成分のGPCにより測定したパターン面積が、未反応フェノール類を除く全パターン面積に対して30%以下であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

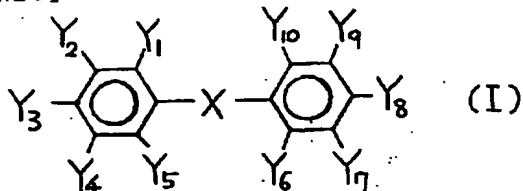
BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

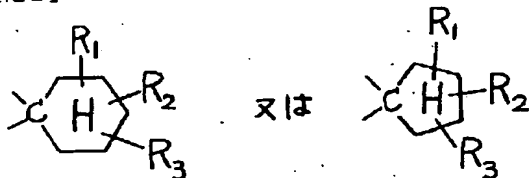
【請求項1】 アルカリ可溶性ノボラック樹脂、キノンジ
アジド化合物及び一般式 (I)

【化1】



【式中、Y₁ ~ Y₁₀ はこれらの中、少なくとも1つは水
酸基を表わすという条件付きで、各々水素原子、水酸基
又はアルキル基を表わし、Xは

【化2】



(R₁ ~ R₃ は各々独立して水素原子又はアルキル基を
表わす) を表わす。】で示される化合物を含むこと、並
びに、該アルカリ可溶性ノボラック樹脂中のポリスチレ
ン換算分子量1000以下の成分のGPCにより測定したパ
ターン面積が、未反応フェノール類を除く全パターン面
積に対して25%以下であることを特徴とするポジ型レジ
スト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

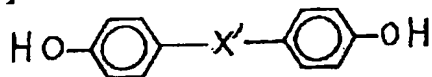
【産業上の利用分野】 本発明は紫外線、遠紫外線 (エキ
シマーレーザー等を含む)、電子線、イオンビーム及び
X線等の放射線に感応するポジ型レジスト組成物に関す
る。

【0002】

【従来の技術】 例えば、特開昭63-313150号公報の請求
項4には、アルカリ可溶性ノボラック樹脂、1, 2-ナ
フトキノンジアジドスルホン酸のエステル及び下記一般
式

【0003】

【化3】

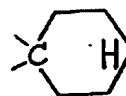


【0004】 【式中、X' は単結合、-CH₂ -, -S
O₂ -, -S-, -CO-, -C(CH₃)₂ -, =C
HCCl₃ 又は

【0005】

【化4】

2



【0006】 を表わす。】で示される増感剤を含む感光
性混合物が記載されている。

【0007】 ところで、集積回路については高集積化に
伴う微細化が進み、今日ではサブミクロンのパターン形
成が要求されている。その結果、ポジ型レジストには、
上記感光性混合物等を用いた従来のものよりも優れた感
度、解像度、耐熱性等が要求されている。又、サブミク
ロンのパターン形成のためには、レジストの解像度を高
めるばかりでなく、レジストと基板との密着性を高める
ことも必要である。特にコンタクトホール形成におい
ては、レジストパターン形成後、ドライエッチングによ
る基板の穴開け工程の前にウェットエッチングを行い、
基板を等方エッチングすることで穴形状の改良がなされ
ている。この場合、レジストと基板との密着性が悪いと
ウェットエッチング時のサイドエッチ量が大きく、パタ
ーンの短絡が起こり、不都合である。

【0008】

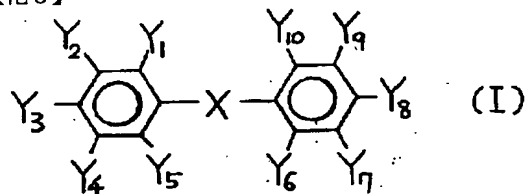
【発明が解決しようとする課題】 本発明は感度、解像
度、耐熱性及び密着性等の諸性能のバランスに優れたポ
ジ型レジスト組成物を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルカリ可溶
性ノボラック樹脂、キノンジアジド化合物及び一般式
(I)

【0010】

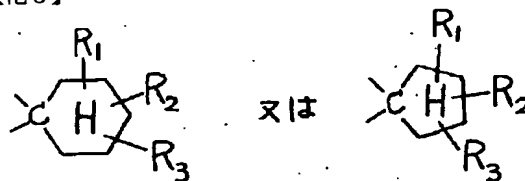
【化5】



【0011】 【式中、Y₁ ~ Y₁₀ はこれらの中、少なく
とも1つは水酸基を表わすという条件付きで、各々水素
原子、水酸基又はアルキル基を表わし、Xは

【0012】

【化6】



【0013】 (R₁ ~ R₃ は各々独立して水素原子又は
アルキル基を表わす) を表わす。】で示される化合物を
含むこと、並びに、該アルカリ可溶性ノボラック樹脂中

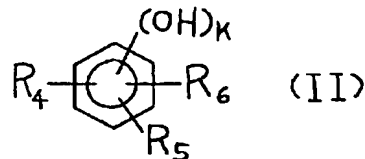
のポリスチレン換算分子量1000以下の成分のGPCにより測定したパターン面積が、未反応フェノール類を除く全パターン面積に対して25%以下であることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0014】アルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類との反応生成物が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、*o*-、*m*-又は*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、4-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチルフェノール、3-*t*-ブチルフェノール、3-エチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、4-メチル-2-*t*-ブチルフェノール、2-ナフトール、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、

或いは一般式 (I I)

【0015】

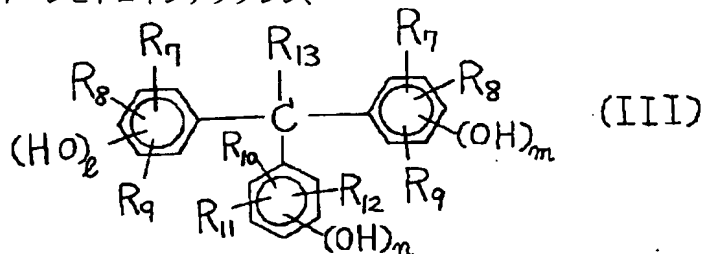
【化7】



【0016】(式中、 $R_4 \sim R_6$ は各々独立して水素原子又は炭素数1~4のアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、 k は1又は2を表わす。)で示されるフェノールと一般式 (I I I)

【0017】

【化8】



【0018】(式中、 $R_7 \sim R_{12}$ は各々独立して水素原子又は炭素数1~4のアルキルもしくはアルコキシ基を表わし、 R_{13} は水素原子、炭素数1~4のアルキルもしくはアリール基を表わす。1~ n は各々0、1又は2を表わし、 $1+m+n > 2$ である。)で示されるフェノールとの混合物等が挙げられる。これらのフェノール類は単独で、又は2種以上混合して使用される。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-、*m*-又は*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、グルタルアルデヒド、グリオキサール、*o*-メチルベンズアルデヒド或いは*p*-メチルベンズアルデヒド等が挙げられる。フェノール類とアルデヒド類との反応は触媒の存在下に、バルクで或いは溶媒中で行われ、反応条件は通常60~250℃・2~3時間である。触媒としては有機酸(蟻酸、蔞酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸等)、無機酸(磷酸、塩酸、硫酸、過塩素酸等)或いは2価金属塩(酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム等)等が挙げられる。反応後のアルカリ可溶性ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)は2000~50000が適当である。

【0019】上記反応で得た樹脂を、通常、そのGPC (UV-254nm) によるポリスチレン換算分子量1000以下の成分のパターン面積が、未反応フェノール類のパターン

面積を除く全パターン面積に対して25%以下になるまで分別等の処理を行う。解像度、密着性、耐熱性及び現像残さ(スカム)の減少等の観点からは、上記ポリスチレン換算分子量1000以下の成分のパターン面積が未反応フェノール類のパターン面積を除く全パターン面積に対して20%以下であることが好ましい。

【0020】分別は、反応で得た樹脂を良溶媒(例えばメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶媒、エチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル溶媒、エチレングリコール及びそのエーテル類、もしくはテトラヒドロフラン等)に溶解し、次いで水中に注いで沈澱させる方法、或いは、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンもしくはシクロヘキサン等の溶媒に注いで分液する方法により行われる。このようにして得たアルカリ可溶性ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)は3000~20000が適当である。アルカリ可溶性ノボラック樹脂の好ましい添加量は、レジスト組成物の中の全固形分中、60~90重量%である。

【0021】キノンジアジド化合物としては、例えば1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。これらのエステルは公知の方法、例えば1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸もしくはベンゾキノンジアジドスルホン酸と水酸基を有

する化合物とを、弱アルカリの存在下に縮合させる方法等により製造することができる。

【0022】水酸基を有する化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、フロログルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 5-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4', 5-トリヒドロキシベンゾフェノン、2', 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のトリヒドロキシベンゾフェノン類、2, 3, 3', 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、

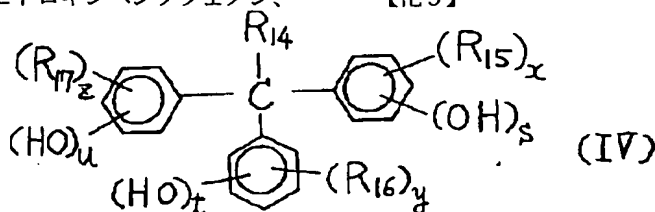
10

20

2, 2', 3, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4', 5-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 5, 5'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のテトラヒドロキシベンゾフェノン類、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 3', 4-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のペンタヒドロキシベンゾフェノン類、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 3', 4, 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のヘキサヒドロキシベンゾフェノン類、没食子酸アルキルエステル、特開平2-84650号公報に一般式(I)で記載されているオキシフラバン類、特開平2-269351号公報に一般式(I)で記載されているフェノール化合物、特開平3-185447号公報に一般式(I)で記載されているフェノール化合物、及び一般式(IV)

【0023】

【化9】



【0024】〔式中、R₁₄～R₁₇は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアリール基を表わし、x～zは0、1、2、3又は4を表わす。s～uは0、1、2、3又は4を表わし、s+t+uは2以上の数である。〕で示されるフェノール化合物等が挙げられる。好ましい水酸基を有する化合物としては、例えば上記特開平2-84650号公報に一般式(I)で記載されているオキシフラバン類、特開平3-185447号公報に一般式(I)で記載されているフェノール化合物及び一般式

30

(IV)で示されるフェノール化合物等が挙げられる。

【0025】キノンジアジド化合物の使用量はポジ型レジスト組成物の中の全固形分中、通常5～50重量%であり、好ましくは10～40重量%である。

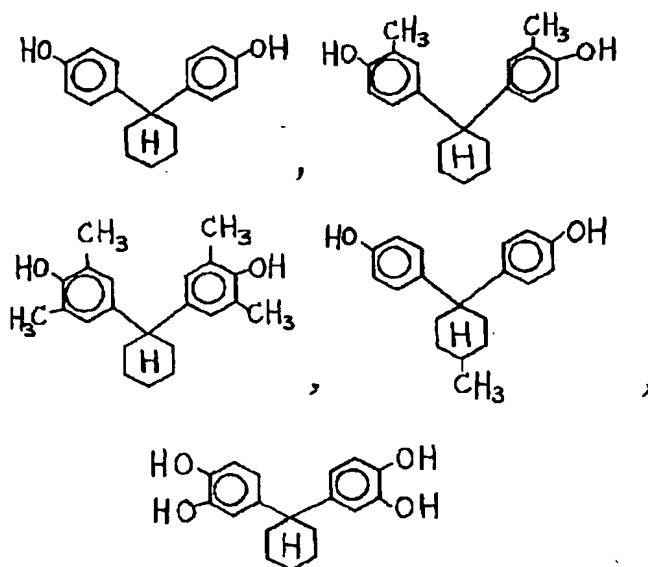
【0026】一般式(I)で示される化合物としては、例えば

【0027】

【化10】

7

8



【0028】等が挙げられる。一般式（I）で示される化合物は相当するフェノール類と、シクロペンタノン又はシクロヘキサノン類とを酸触媒の存在下に反応させることにより容易に製造することができる。一般式（I）で示される化合物は単独で、或いは混合して用いられ、その好ましい添加量はポジ型レジスト組成物の中の全固形分中、5～20重量％である。又、必要に応じて、ポジ型レジスト組成物には例えば他の添加樹脂、界面活性剤、安定剤、形成像を一層可視的にするための染料、増感剤、その他当該技術分野で慣用されている各種の添加剤を加えることができる。

【0029】レジスト液の調製に用いる溶媒としては適当な乾燥速度を有し、溶媒が蒸発したときに均一で平滑な塗膜を与えるものが好ましい。このような溶媒としては、エチルセロソルブアセテートもしくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類、特開平 2-220056号公報に記載の溶媒、ピルビン酸エチル、酢酸 n-アミルもしくは乳酸エチル等のエステル類又は 2-ヘプタノンもしくは γ-ブチロラクトン等のケトン類等が挙げられる。これらの

溶媒は単独で、或いは混合して用いられる。溶媒量はウエハー上に均質で、ピンホール及び塗りむらの無い塗布膜ができるような塗布が可能であれば特に制限されないが、通常、レジスト液中の固形分〔キノンジアジド化合物、アルカリ可溶性ノボラック樹脂及び一般式（I）で示される化合物等〕濃度が 3～50 重量％になるように調製する。

【0030】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は感度、解像度、耐熱性及び密着性等の諸性能のバランスに優れている。

【0031】

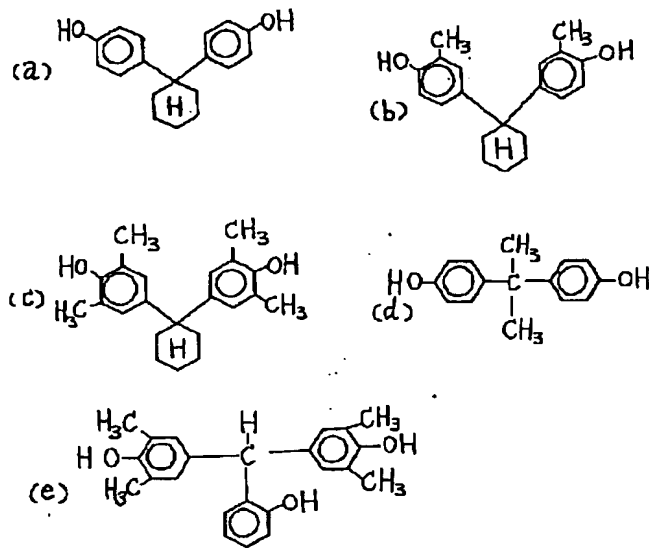
【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。尚、実施例中、部は重量部を示す。

【0032】実施例（例番号 1～4）及び比較例（例番号 5～8）

感光剤としてのキノンジアジド化合物、アルカリ可溶性ノボラック樹脂及び下記化合物

【0033】

【化 11】



【0034】を下表に示す組成で溶媒48部に混合後、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のテフロン製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

①密着性の評価は次のようにして行った。10000 Åの厚さの熱酸化膜を有するシリコンウエハーにヘキサメチルジシラザン処理を行った後、回転塗布機によりレジスト液を塗布し、90℃のホットプレートで60秒ベークした。レジスト膜厚は $1.1\ \mu\text{m}$ であった。次いで365 nm (i線)の露光波長を有する縮小投影露光機(ニコン社製NSR1755i7A NA=0.50)を用いて露光した。これを、110℃のホットプレートで60秒プリベークした後、SOPD(住友化学工業製現像液)で1分現像してラインアンドスペースパターンを得た。その後、120℃のク
 リーンオープンで30分ポストベークした。これを界面活性剤に15秒浸漬後、バッファードフッ酸(森田化学製)で4分ウエットエッチングを行い、次いで純水でリンスした。このウエハーの断面を走査型電子顕微鏡で観察して深さ方向のエッチング量(a)とサイドエッチング量

(b)の比b/aで密着性を評価した。サイドエッチング量を測定したレジストパターンの幅は $100\ \mu\text{m}$ 以上の大きなパターンであった。

②解像度の評価は次のようにして行った。酸化膜ウエハーの代わりに生シリコンウエハーを用いる以外は上記①と同様にしてラインアンドスペースパターンを得た後、断面を走査型電子顕微鏡で観察して行った。 $0.8\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンを1対1に解像する露光量(実効感度)で、分離する最小線幅を解像度とした。

③レジストの感度は上記実効感度で表わした。

④レジストの耐熱性の評価は次のようにして行った。レジストパターン形成後のウエハーをダイレクトホットプレートで3分所定の温度で加熱後、 $3\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンの熱変形の有無を走査型電子顕微鏡で観察して求めた。

これらの結果を下表に示す。

【0035】

例 番 号	レジスト組成			レジスト性能			
	樹脂	感光剤	化合物	解像度	密着性	実効感度	耐熱性
1	B 15部	C 4部	a 2部	0.45 μm	1.4	400 msec	145 ℃
2	B 15部	C 4部	a 3部	0.4 μm	1.3	350 msec	140 ℃
3	B 15部	C 4部	b 3部	0.45 μm	1.4	400 msec	140 ℃

11

12

4	B 15部	C 4部	c 3部	0.45 μm	1.4	450 msec	140 $^{\circ}\text{C}$
5	B 15部	C 4部	d 3部	0.5 μm	2.0	300 msec	125 $^{\circ}\text{C}$
6	B 15部	C 4部	e 3部	0.4 μm	2.0	400 msec	140 $^{\circ}\text{C}$
7	A 15部	C 4部	—	0.6 μm	2.0	400 msec	125 $^{\circ}\text{C}$
8	A 15部	C 4部	a 3部	0.6 μm	1.4	250 msec	120 $^{\circ}\text{C}$

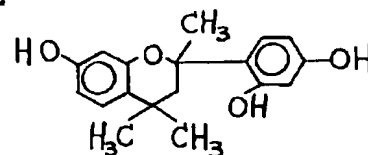
【0036】樹脂A：m-クレゾール／p-クレゾール＝4／6、クレゾール／ホルマリン＝1／0.8のモル比で、硫酸触媒を用い還流下に反応させて得られたポリスチレン換算重量平均分子量7500のノボラック樹脂であり、且つ、分子量1000以下のGPCパターン面積比が27%である樹脂。

樹脂B：m-クレゾール／p-クレゾール＝5／5、クレゾール／ホルマリン＝1／0.8のモル比で、硫酸触媒を用い還流下に反応させてポリスチレン換算重量平均分子量4000のノボラック樹脂を得た。これを、さらに分別して得られたポリスチレン換算重量平均分子量7500であり、且つ、分子量1000以下のGPCパターン面積比が15.5%である樹脂。

感光剤（キノンジアジド化合物）C：ナフトキノーン（1，2）-ジアジド-（2）-5-スルホン酸クロリドと下式

【0037】

【化12】



【0038】で示される化合物との反応（モル比2.6）生成物。

30

40

50

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.